

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05226004 A**(43) Date of publication of application: **03.09.93**

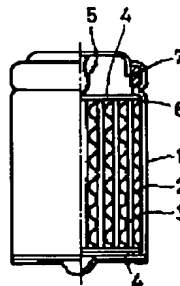
(51) Int. Cl

H01M 10/40**H01M 4/62****H01M 4/66**(21) Application number: **04269144**(22) Date of filing: **14.09.92**(30) Priority: **13.09.91 JP 03261293**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor:
YOSHINO AKIRA
TAKIZAWA YUMIKO
KURIBAYASHI ISAO
KOYAMA AKIRA
MINATO YASUFUMI
YAMASHITA MASATAKA
INOUE KATSUHIKO**(54) SECONDARY BATTERY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To secure safety while keeping excellent characteristics by keeping the moisture content in a nonaqueous electrolyte cell, in which an Li containing composite alloy oxide is used as a positive electrode active substance and a carbonaceous material as a negative electrode active substance, within a predetermined range.

CONSTITUTION: The battery comprises a positive electrode 1 in which a lithium containing composite alloy oxide is used as a positive electrode active substance, a negative electrode 3 in which a carbonaceous material is used as a negative electrode active substance, a separator 2, an organic electrolyte, and a cell housing. The moisture content contained in the organic electrolyte is designed to be from 5 to 450ppm. When it exceeds 450ppm, hydrogen gas or the like is unfavorably generated upon an initial charging so that the internal pressure rises and the swelling in the cell takes place. On the other hand, controlling it below 5ppm unfavorably requires an extremely long time of dehydrating process and an extremely high-grade water content control in assembly man- hours. Accordingly, controlling it within the range of 15-300ppm can maintain practical and excellent battery characteristics.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



先行公開特許 (●) (特許庁)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-226004

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/62	Z			
4/66	A			

審査請求 未請求 請求項の数8(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-269144	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)9月14日	(72)発明者	吉野 彰 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-261293	(72)発明者	瀧澤 由美子 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(32)優先日	平3(1991)9月13日	(72)発明者	栗林 功 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭 化成工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【目的】 実用的、かつ良好な電池特性を維持することができ、従来の金属Liを負極活物質として用いる場合に比べて広い範囲内の水分を含有しうる二次電池を提供する。

【構成】 リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質とする正電極、炭素質材料を負極活物質とする負電極、セパレーター、有機電解液及び電池容器を基本構成要素とする二次電池であって、該有機電解液に含有される水分量が5ppm~450ppmであることを特徴とする二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質とする正電極、炭素質材料を負極活物質とする負電極、セパレーター、有機電解液及び電池容器を基本構成要素とする二次電池であって、該有機電解液に含有される水分量が5ppm～450ppmであることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 少なくとも一方の電極が金属集電体上に活物質塗膜層が設けられてなり、該活物質塗膜層におけるバインダーがバインダー分布係数0.5～5.0で分布していることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 金属集電体が金属箔であり、かつ該金属箔の表面粗度が0.1μm～0.9μmであることを特徴とする請求項2記載の二次電池。

【請求項4】 バインダーが、ブタジエン含量40重量%～95重量%であり、かつゲル含量75%～100%であるスチレン/ブタジエンラテックスを主成分とすることを特徴とする請求項2記載の二次電池。

【請求項5】 有機電解液がエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物から選ばれた少なくとも一種を溶媒とすることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項6】 正負電極をセパレーター介して対向配置して巻き込んでなる電池構造において、該負電極が最内周及び最外周を共に占めることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項7】 作動温度が80℃～140℃であり、感応温度係数が-10～-130であるPTC素子を安全装置として装着したことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項8】 リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質とする正電極、炭素質材料を負極活物質とする負電極、セパレーター、有機電解液及び電池容器を基本構成要素とする二次電池であって、該有機電解液に含有される水分量が5ppm～450ppmである二次電池単セルで、3.5V～2.6Vで作動するIC素子で構成される携帯電子機器を駆動させることを特徴とする二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、従来の酸-鉛電池、ニッケル/カドミウム電池に変わる小型、軽量二次電池として、種々の非水系二次電池が提案されている。中でも、例えば特開昭62-90,863号公報、特開昭63-121,

260号公報、特開平3-49,155号公報等において開示されている正極にLi, Coを主成分とする複合金属酸化物を用い、負極に炭素質材料を用いる新しい二次電池系が注目されている。

【0003】 従来かかる非水系二次電池として提案されているのは負極活物質として、金属Li、もしくはLi合金を用いるものであった。かかる金属Li等を負極に用いた二次電池は、小型、軽量という観点からは満足されるものの、デンドライト析出に基く、サイクル性、保存特性等の性能上の問題、又、同じくデンドライト析出によるセパレーターの突き破りから内部短絡を引き起こすという寿命の問題、更には金属Liの活性な化学反応性に基く安全上の問題、等実用化への大きな障害を有していた。

【0004】 これに対し、前記の負極活物質に炭素質材料を用いる新しい電池系は、このようなデンドライト析出を起こすことなく、優れたサイクル性、保存特性を有すると共に、金属Liのような活性な化学反応性を有していないことから、安全性が非常に優れているという特徴を有しているものである。

【0005】 特に、正極活物質としてLi含有複合金属酸化物と組合せた場合、高電圧、高容量の電池ができるものとして期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、かかるLi含有複合金属酸化物を正極活物質とし、炭素質材料を負極活物質として用いた非水電解液電池においては、用いる電解液中に含有される水分量により、電池の性能、安全性が大きく左右される。例えば余りに多くの水分が電解液中に含有されている場合には電流効率の低下、サイクル性の低下といった性能上の悪影響が出てくると共に、水分との反応によりガス発生、内圧上昇といった安全上問題になる現象が発生する。

【0007】 しかしながら実際の電池の製造工程を考えた場合、電解液中の水分量を0近くにすることは原理的には可能ではあるが、極めてコスト的に高くなる。特に本発明の炭素質材料を負極活物質に用いる場合、従来の金属Liを負極活物質として用いる場合とは、その許容される水分量は異なる。従って本発明の電池系において許容される水分量を明らかにし、実用性とのバランス範囲を見出すことは重要な課題である。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者等は、該電池系の水分量による影響について鋭意検討した結果、特定の水分量範囲において優れた特性を維持し、安全性も確保されることを見出した。

【0009】 本発明の二次電池は、かかる知見に基いて完成されたもので、リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質とする正電極、炭素質材料を負極活物質とする負電極、セパレーター、有機電解液及び電池容器を基本構

成要素とする二次電池であつて、該有機電解液に含有される水分量が5ppm～450ppmであることを特徴とするものである。

【0010】本発明において含有水分量は特に重要であり、5ppm～450ppmの範囲でなければならない。好ましくは15ppm～300ppmの範囲である。

【0011】450ppmを越す場合には初充電時に水素ガス等のガスが発生し、内圧が上昇すると共に電池のフクレ等の現象が発生し好ましくない。又、5ppm未満の水分量に制御する為には前述の如く極めて長時間の脱水処理が必要であると共に組立工程において極めて高度な水分管理が必要となり好ましくない。

【0012】本発明の範囲に水分量を制御する為には電解液についてはモレキュラーシーブス等の脱水剤を用いる方法等が採用される。又、正、負電極、セパレーター等の部材水分については各々を予備的に乾燥しても良いし、電池組立工程で電解液含浸前に乾燥工程を設ける等の方法が採用される。

【0013】又、本発明の組合せの正、負電極は、金属リチウム等の水分に対して活性な物質を用いていない為、その組立工程では特に高度なドライ条件が必要ではない。特に電解液含浸前に乾燥工程を設ける場合には、それまでの工程は通常の大気中で行つても、本発明の限定範囲の水分量に制御することが可能である。

【0014】前記の如く、本発明の正、負電極の組合せの電池の場合、従来のリチウム電池等に比べ広い範囲の水分量が許容され、実用上大きな利点となる。

【0015】本発明でいうLi複合金属酸化物とは、層状構造を有し電気化学的にLiイオンがインターカレート、ディインターカレートし得る化合物である。特に限定されないが、かかる複合金属酸化物の一例を示せば、例えば特開昭55-136、131号公報で開示される LiCoO_2 、特開昭62-90、863号公報で開示されている一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （但し、NはAl、In、Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わしx、y、zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。）、又、特開平3-49、155号公報で開示される $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ （但し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 0.50$ ）、更には Li_xMnO_2 等が挙げられる。

【0016】かかる化合物を得るには、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のLi化合物と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩等と、更に要すれば、他金属化合物との焼成反応により容易に得られるものである。

【0017】これらの複合酸化物は何れも正極活物質として、高電圧、高容量という他の活物質には見られない優れた特性を有している。特に前記一般式 Li_xCo_y

N_2O_2 （但し、NはAl、In、Snの群から選ばれた少なくとも一種を表わし、x、y、zは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表わす。）は特にサイクル性等の特性に優れており本発明で好ましく用いられる複合酸化物である。

【0018】又、本発明でいう炭素質材料とは、特に限定されるものではないが、その一例を示せば特開昭58-35、881号公報に記載の高表面積炭素質材料、グラファイト、又特開昭58-209、864号公報に記載のフェノール系樹脂等の焼成炭化物、又特開昭61-111、907号公報に記載の縮合多環炭化水素系化合物の焼成炭化物等が挙げられる。中でも特開昭62-90、863号公報で開示されるBET法比表面積A (m^2/g) が $0.1 < A < 100$ の範囲でX線回折における結晶厚 L_c (Å) と真密度 ρ (g/cm^3) の値が下記条件 $1.70 < \rho < 2.18$ かつ $10 < L_c < 120$ $\rho - 1.89$ を満たす範囲にある炭素質材料は高容量かつ優れたサイクル特性を有しており、本発明において特に好ましく用いられる。

【0019】かかる活物質を用いた電極の成形方法は特に限定されないが、有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する塗工法が薄膜、大面積化を図ることができ好ましい。この場合、少なくとも一方の電極が金属集電体上に活物質塗膜層が設けられてなり、該活物質塗膜層におけるバインダーがバインダー分布係数0.5～5.0で分布していることが、塗膜強度の低下、活物質粒子間の接触不良等を防止し、本発明の二次電池の高温特性を向上でき好ましい。バインダー分布係数は、好ましくは0.75～2.5、より好ましくは0.75～2.0である。

【0020】ここで言うバインダー分布係数とは後述の測定法により定義される係数であり、活物質層表面から10 μm の層の厚さに存在するバインダー量と集電体側活物質層界面から10 μm の層の厚さに存在するバインダー量との比を表わす。

【0021】〈バインダー分布係数の測定〉

試料：電極をエポキシ樹脂で固め、その電極断面を切断研磨したものを試料とする。

【0022】測定：EPMA（エレクトロンマイクロプローブ分析法）により電極断面の活物質中のバインダー量を測定する。

【0023】装置は、HITACHI X-650（日立製作所製）

HORIBA EMAX-2200（堀場製作所製）
波長分散型EPMA

を用いる。

【0024】〈バインダー分布係数の算出〉バインダー分布係数は下式により行う。

【0025】

【数1】

$$\text{バインダー分布係数} = \frac{\text{活物質層表面から } 10 \mu \text{ までの層のバインダー量}}{\text{集電体側活物質界面から } 10 \mu \text{ までの層のバインダー量}}$$

なお、上記測定のための染色等の前処理は、バインダーの種類により任意に選択する。

【0026】バインダーの分布係数が0.5未満の場合は塗膜表面の強度が弱く、活物質等の欠落が発生し好ましくない。また、バインダー分布係数が5.0を越す場合は、電池特性、特にサイクル性、保存特性、出力特性等の電池性能が悪化し好ましくない。

【0027】バインダー分布係数を0.5～5.0にするには、前記塗工法においてその条件設定を最適化することにより達成される。その時の条件要因としては、バインダーの選択、塗工液溶剤の選択、塗工液粘度、塗工液固形濃度、乾燥方法、乾燥温度等が挙げられる。

【0028】特に限定されるものではないが一般的には、乾燥速度は遅い方が、また塗工液粘度、固形分濃度は高い方が好ましい結果を与える。

【0029】電極に用いる金属集電体としては特に限定されないが、金属集電体が金属箔であり、かつ該金属箔の表面粗度が0.1 μ m～0.9 μ mであることが、活物質と金属箔との接着性を強化し、やはり高温特性を向上できるため好ましい。

【0030】該金属箔の外観は艶消しを呈する。光沢、半光沢の外観を有する前記金属箔に、エッチング処理、レーザー処理、無電解メッキ、電解メッキ、サンドブラスト等により、表面粗度として0.1～0.9 μ m、好ましくは0.2～0.8 μ m、更に好ましくは0.6～0.8 μ mに制御する。また、電解メッキにより直接得られる銅箔、ニッケル箔等のうち上記表面粗度範囲に入るものを用いてもよい。

【0031】表面粗度0.1 μ m未満では接着性の向上は殆どなく、0.9 μ mを越えると塗工中に金属箔の切断を招き好ましくない。

【0032】金属箔に接着している正極活物質及びバインダーの膜厚は、片面あたり、好ましくは30～300 μ m、より好ましくは70～130 μ mである。正極に使用する金属箔としては、厚み100～5 μ mのアルミニウム、ニッケル、ステンレススチール等を用いることができる。好ましくはアルミニウムであり、厚み50～8 μ m、更に好ましくは30～10 μ mのものが用いられる。

【0033】また、金属箔に接着している負極活物質及びバインダーの膜厚は、片面あたり、好ましくは60～750 μ m、より好ましくは140～400 μ mである。負極に使用する金属箔としては、厚み100～5 μ mの銅、ニッケル、ステンレススチール等を用いること

ができる。好ましくは銅、ステンレススチールであり、厚み50～6 μ m、更に好ましくは25～8 μ mのものが用いられる。

【0034】表面粗度を測定するための試験片の調製は、まず金属箔から1cm角に切り出し、これを型に入れてエポキシ樹脂を流し込み硬化させる。常温で一日間放置後に型から取り出し、切断し、金属箔を含む樹脂切断面を自転および公転する研磨機で研磨し、エアブロー後、断面の顕微鏡写真を撮る。金属箔表面の凹部の深さを拡大写真で測定し、平均の深さを表面粗度とする。

【0035】活物質粒子と金属箔との接着性テストは、金属箔に活物質粒子とバインダーを塗布あるいは塗工し、乾燥し、圧縮プレスし、サイジングされた電極から幅2cm、長さ5cmにNTカッターで裁断する。これを試験サンプルとする。

【0036】接着された活物質とバインダーを裁断片の長さ方向に端から2cmの部分を剥離しておき、金属箔表面を出し、この部分を金属板にステープラーでとめてつす。

【0037】次に、メタノール80mlを100mlのガラスビーカーに入れる。超音波洗浄器（機種（Yamatō 2200））に上記ガラスビーカーを入れて、洗浄器容器とガラスビーカーとの間に水道水を加えてメタノール液面より少し上まで水面がくるようにする。

【0038】前記試験サンプルをメタノール中に活物質粒子接着部3cmが完全に含浸されるようにし、金属箔を糸でつす。超音波洗浄器のスタートボタンを押し、超音波を発生させ塗膜表面を観察する。スタートから時間経過と共に、接着表層にブリストーを生じるかどうかを観察する。

【0039】活物質を集電体に結着させるバインダーとしては、特に限定されないが、通常種々の有機重合体が用いられる。かかるバインダーの一例を示せば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、ポリアクリロニトリル、ポリメタリロニトリル、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリメチルメタクリレート、多硫化ゴム、シアノエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

【0040】かかる有機重合体をバインダーとして用いるに際しては、該有機重合体を溶媒に溶解せしめたバインダー溶液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、該有機重合体の水乳化分散液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、また予め予備成形された電極活物質に該有機重合体の溶液

及び／又は分散液を塗布する方法等が一例として挙げられる。

【0041】用いるバインダー量は特に限定されるものではないが、通常、電極活物質100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。

【0042】中でも、バインダーが、ブタジエン含量40重量%～95重量%であり、かつゲル含量75%～100%であるスチレン／ブタジエンラテックスを主成分とすることが、高温特性を向上でき好ましい。

【0043】該スチレン／ブタジエンラテックスとは通常の乳化重合法により工業的に製造されるものであり、ブタジエン含量が40重量%～95重量%であり、さらに該スチレン／ブタジエンラテックスを乾燥させて得られるポリマーのゲル含量が75%～100%、好ましくは90%～100%である。ここで、ゲル含量とは、トルエンに対するポリマーの不溶分をいう。

【0044】ブタジエン含量が40重量%未満の場合、電極の接着強度および柔軟性に欠ける。また、95重量%を超えると、接着強度に欠ける。

【0045】ゲル含量が75%未満の場合、電極の接着強度および後述する非水系電池に用いられる電解液に対する耐膨潤性に欠けるとともに、高温条件下での充電保存性能が低下する。

【0046】何故、スチレン／ブタジエンラテックスポリマーのゲル含量が高温保存性能に影響を与えるのかは定かではないが、ラテックスポリマーの架橋度合すなわちゲル含量が高温下でのポリマーのフローに影響を与え、フローしにくいポリマーほど高温保存後の放電容量の低下を抑制するものと推察される。

【0047】また、スチレン／ブタジエンラテックスにはスチレン、ブタジエン以外の共重合可能なモノマーを使用することができ、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を使用することができる。特に、エチレン性不飽和カルボン酸としてはイタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸を使用することが、電極の接着強度の面で好ましい。ゲル含量の調整には、重合温度の調整、重合開始剤量の調整、連鎖移動剤量の調整等の一般的な方法が用いられる。

【0048】特に限定するものではないが、好ましくは該スチレン／ブタジエンラテックスの粒子径は0.01～0.5 μ m、より好ましくは0.01～0.3 μ mである。

【0049】該ラテックスの配合量は特に限定するものではないが、通常活物質100重量部に対して0.1～

20重量部好ましくは0.5～10重量部である。

【0050】0.1重量部未満では良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。

【0051】また、塗工液の固形分濃度は特に限定するものではないが、通常30重量%～65重量%好ましくは40重量%～65重量%である。

【0052】さらに、添加剤として水溶性増粘剤をスチレン／ブタジエンラテックス固形分100重量部に対して2～60重量部用いてもよい。

【0053】水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が含まれる。

【0054】又、活物質とスチレン／ブタジエンラテックスと必要に応じて水溶性増粘剤以外の成分を排除するものではない。例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ等の分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤等の添加剤を加えたものも含まれる。スチレン／ブタジエンラテックスを用いる場合、負極活物質である炭素質材料の平均粒径は電流効率の低下、スラリーの安定性の低下、又得られる電極の塗膜内での粒子間抵抗の増大等の問題より、0.1～50 μ m、好ましくは3～25 μ m、更に好ましくは5～15 μ mの範囲であることが好適である。

【0055】スラリーは塗工液として基材上に塗布乾燥され、電極が成形される。この時要すれば集電体材料と共に成形しても良いし、又、別法としてアルミ箔、銅箔等の集電体を基材として用いることもできる。

【0056】又、かかる塗布方法としてはリバースロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法等任意のコーターヘッドを用いることができる。

【0057】セパレーターとしては特に限定されないが、織布、不織布、ガラス織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられるが、薄膜、大面積電極を用いる場合には、例えば特開昭58-59072号に開示される合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜が、厚み、強度、膜抵抗の面で好ましい。

【0058】非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{BF}_4$ 、 KPF_6 等が挙げられる。

【0059】用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、

エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0060】更に要すれば、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。

【0061】電池の構造としては、特に限定されるものではなく、正極、負極、セパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極、セパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられるが、正負電極をセパレーター介して対向配置して巻き込んでなり、負電極が最内周及び最外周を共に占める電池構造とすると、析出する金属リチウムの量を著しく減少させることができるので、繰り返し使用による電池容量の低下、自己放電、及び過充電による劣化を防止でき好ましい。

【0062】かかる構造においては、捲回体の電極巻始め部、巻終り部共に正極活物質面をセパレーターを介して、負極で完全に覆ってしまい、正極活物質が露出しないようにすることがポイントである。この時に使用する負極は、金属箔集電体の片面のみに活物質を添着せしめたものの金属箔側を合わせて重ねてなるものを用いてもよいし、金属箔の両面に均一に活物質を添着せしめたものを用いても構わない。正極においても同様である。

【0063】正極活物質面をセパレーターを介して負極で完全に覆う場合、正極からみて負極の余分な長さは、詰め込み量を考えると短い方がよいが、短過ぎる設計をすると各電極の厚みばらつき、巻取装置の電極測長精度などの要因により、正極活物質が露出する捲回体ができしてしまうおそれがある。従って、巻出し部分及び巻終り部分において正極がセパレーターを介して完全に負極によって覆われ、かつ、前記部位において、セパレーターを介して対向する正、負極の各端部間の距離は捲回体状態で、1~10nmとするのが好ましい。更に好ましくは2~5nmとするのがよい。

【0064】本発明の二次電池には、作動温度が140

℃~80℃であり、感応温度係数が-10~-130であるPTC素子を安全装置として装着するのが好ましい。

【0065】PTC素子としては、BaTiO₃セラミックス系等従来より種々のものが知られているが、本発明で定義するPTC素子とは、PTC特性（温度が上がるにつれて抵抗が大きくなる特性）を持つ導電性ポリマーによる過電流及び過熱保護素子のことである。例えば（株）レイケムからPolyswitch（登録商標）ポリスイッチの商品名で種々の保護素子として市販されているものが挙げられる。この素子は温度、電流の両方に感応し一定上限を越えた場合に自動的に素子抵抗が上昇し電流を遮断する機能を有しているものである。かかるPTC素子を電池に装着することは既に公知である。例えばリチウム一次電池に装着することにより、例えば電池が外部回路経由で短絡した場合に該PTC素子が作動し電流を遮断し、電池の安全性を確保することは既に実用に供されている。

【0066】本発明者等が本発明の二次電池の過充電過程を詳細に検討した結果、下記の事実が明らかとなった。

【0067】①. 過充電時破裂に至るまでに必ず発熱が伴うこと。

【0068】②. この発熱による電池の温度上昇は過充電電流に比例依存していること。

【0069】③. 破裂時の電池内温度は過充電電流と相関しており、過充電電流が大きい程、破裂時に実測される電池内温度が低くなること。（これは温度上昇速度が大きい為に温度分布が発生し、実際の電池内温度よりも低い値が検知されているものと推察される。）

以上の事実より、本発明の二次電池の過充電時の安全性を確保する手段として、単に温度のみで感応する温度ヒューズを装着することは有効ではない。

【0070】又、同じく電流のみで感応する電流ヒューズを装着した場合には、感応し得る電流精度が悪く、正常電流と過充電電流との区別が不可能であり、同じく有効な手段ではない。

【0071】従って本発明の二次電池の過充電時における挙動は他の電池の挙動と大きく異なっており、これは本発明の二次電池で用いる正、負両電極の活物質の組み合わせに基く挙動と思われる。従って本発明の二次電池の過充電時の安全性を確保する為には温度と電流の両方に感応し、その感応温度係数が負の値であり、尚かつ一定の範囲の感応温度係数を有していることが必要である。ここでいう感応温度係数とは後述の測定方法により測定され、感応温度の電流依存性を示すパラメータである。

【0072】〈感応温度係数の測定〉PTC素子を定電流直流電源に接続し、一定電流(A)を通電しながらオープン内で昇温していく。PTC素子の抵抗値が室温時

の1000倍になった時点の温度(℃)を測定する。電流値を変えて再び同じ操作を行い合計5点測定する。電流値を横軸に、温度を縦軸に5点の測定値をプロットする。この直線の傾きを感応温度係数とする。

【0073】本発明でいう作動温度とは電流値がゼロの時、即ち温度のみで抵抗値が室温時の1000倍に達する時の温度をいう。

【0074】本発明で用いるPTC素子の作動温度は80℃～140℃でなければならない。好ましくは85℃～140℃である。140℃を越す場合には例え、PTC素子はその温度で作動しても、そのまま発熱が続き破裂に至り、80℃未満では実用使用温度範囲での誤作動の確率が高くなり、好ましくない。

【0075】又、感応温度係数は-10～-130でなければならない。好ましくは-15～-100、更に好ましくは-25～-80である。

【0076】感応温度係数が-10未満の場合は電流値の大きい領域での過充電に対する防止が完全でなくなり破裂するケースが発生する。又-130を越す場合には実用領域、即ち室温付近で通電可能な電流値が小さくなり実用上使用不可能となる。

【0077】本発明のPTC素子を電池に装着する方法は特に限定されないが、例えば電池缶内に装着する方法、電池缶フタに装着する方法、電池缶壁に装着する方法等が挙げられ、当然のことながら電池の温度をより正確に検知できる個所に装着することが好ましい。

【0078】上記範囲の特性を有するPTC素子を装着することにより全ての電流範囲において過充電に対する安全性が確保され好ましい。

【0079】本発明において前記の如く電池缶内の水分量は特に重要である。ここでいう水分量とは組立後の電池内の未充電状態における非水電解液中の水分含有量である。かかる水分は通常下記の原因により、混入する。

【0080】(イ)、非水電解液に含有されていた水分
(ロ)、正極、負極、セパレーター等電池部材に含有されていた水分

(ハ)、電池組立工程中に大気等により混入してくる水分

本発明の二次電池の使用方法は特に限定されないが、本発明の二次電池は、単セルの電圧が高く、しかも高エネルギー密度を得られるため、単セルで、3.5V～2.6Vで作動するIC素子で構成される携帯電子機器を駆動させるという使用方法が可能となる。本発明の二次電池をかかる使用方法で用いた場合には、携帯電子機器の小型軽量化を図ることができる。

【0081】該携帯電子機器は、4.2V～2.5Vで駆動可能であり、消費電力は4W以下、好ましくは3W～0.5W程度である。例えば3.3V駆動のパソコン、3.5V駆動の一体型ビデオカメラ、3.3V駆動の移動体通信機等がある。

【0082】この場合に使用する二次電池の容量としては、400mAh以上、好ましくは700mAh以上、更に好ましくは、1500mAh以上であり、400mAh以下である。

【0083】400mAh以下では長時間の連続使用に耐えず、また4000mAhを越えると、軽量化の目的を果たすことが困難となる。

【0084】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0085】実施例1

$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.92}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ の組成を有するLi, Co複合酸化物100重量部とグラファイト2.5重量部、アセチレンブラック2.5重量部を混合した後、フッ素ゴム2重量部を酢酸エチル/エチルセロソルブの1:1(重量比)混合溶剤60重量部に溶解させた液を混合しスラリー状塗工液を得た。

【0086】ドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用い巾600mm厚さ15μmのAl箔の両面に上記塗工液を塗布した。両面塗工後の塗工厚は290μmであった。

【0087】ニードルコークス粉砕品100重量部とフッ素ゴム5重量部を酢酸エチル/エチルセロソルブの1:1(重量比)混合溶剤90重量部に溶解させた液を混合しスラリー状塗工液を得た。

【0088】ドクターブレードコーターヘッドを有する塗工機を用い巾600mm厚さ10μmのCu箔の両面に上記塗工液を塗布した。両面塗工後の塗工厚は350μmであった。

【0089】前記2種類の塗工品をカレンダーロールにてプレス後、両者共にスリッターを用い41mm巾にスリットした。 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.92}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ 塗工品を正極とし、ニードルコークス塗工品を負極とし、セパレーターとしてポリエチレン製微多孔膜(ハイポア4030U旭化成社製)を用い、捲回機により外径14.9mmのコイル状に捲回した。この捲回コイルを外径16mmの電池缶に入れた後、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチロラクトンの1:1:2(重量比)の混合溶剤に LiBF_4 を1M濃度に溶かしたものを電解液として含浸した後封口し、図1に示す高さ50mmのAサイズの電池缶を試作した。

【0090】尚、その時の電池組立雰囲気、電解液の水分量等・諸条件は表1に示す通りであった。

【0091】この電池の組立後開口し、電池缶内の電解液の水分量を測定したところ75ppmであった。水分量の測定は、ガスクロマトグラフ(GC-14A、島津製作所製)により行なった。尚、カラムはボラバックQ(1m×3φ)を使用した。

【0092】同じロットで組立てた電池を充電したところ、電池缶のフクレ等の現象もなく、正常な電池性能を

示した。

【0093】実施例2～6、比較例1～2

実施例1において、表1に示す操作条件にした以外は全く同じ操作を行いAサイズ電池を試作した。

【0094】各々の組立後の電池を開口し缶内電解液の

水分量を実測した。又各々の同ロット電池について初充電試験を行った。

【0095】結果を併せて表1に示す。

【0096】

【表1】

	電池組立 雰囲気	含浸に用 いた電解 液水分量	含浸前の 乾燥工程 の有無	電池缶内 の水分量	5サイクル目 の電流効率	電池缶の フクレの 有無
実施例1	RH10 % の大気中	45ppm	有	75ppm	99.6 %	無
実施例2	RH50 % の大気中	15ppm	有	18ppm	99.8 %	無
実施例3	RH80 % の大気中	80ppm	有	135ppm	99.3 %	無
実施例4	RH 1 % の大気中	10ppm	無	188ppm	99.5 %	無
実施例5	RH 1 % の大気中	250ppm	有	298ppm	98.9 %	無
実施例6	RH50 % の大気中	250ppm	有	320ppm	98.1 %	無
比較例1	RH50 % の大気中	250ppm	無	650ppm	97.9 %	有
比較例2	RH50 % の大気中	15ppm	無	480ppm	98.0 %	有

実施例7～12

実施例1において正極及び負極の電極シートを塗工法により製造する時のコーターの運転条件を表2に示す条件で行った以外は全く同じ操作を行い試作電池を作成した。この時得られた正極、負極電池シートのバインダー

分布係数は表2に示す通りであった。

【0097】この試作電池について60℃での高温サイクル試験を行った。その結果を併せて表2に示す。

【0098】

【表2】

	乾燥条件		バインダー分布係数		60℃サイクル試験 100サイクル目の容 量 (%)
	正極	負極	正極	負極	
実施例7	120℃熱風	120℃熱風	1.88	1.93	92
実施例8	60℃熱風	遠赤外線乾燥	0.96	1.18	95
実施例9	遠赤外線乾燥	120℃熱風	0.88	1.95	93
実施例10	150℃熱風	遠赤外線乾燥	6.8	1.05	58
実施例11	遠赤外線乾燥	150℃熱風	0.92	5.1	49
実施例12	25℃風乾	25℃風乾	0.41	0.38	83

実施例13～16

実施例7において、負極集電体として表3に示す通りの

表面粗度を有する銅箔を用いた以外は全く同じ操作を行い試作電池を作成した。この時得られた負極電極シート

のバインダー分布係数は表3に示す通りであった。

保持率の結果も併せて表3に示す。

【0099】この負極電極シートのメタノール浸漬接着性テスト及び試作電池の60℃1ヶ月保存試験での容量

【0100】

【表3】

	銅箔 表面粗度	負極バインダー 分布係数	メタノール浸漬 接着性テスト	60℃1ヶ月保存後の 容量保持率
実施例13	0.6 μ	1.91	5分間までプリスター発生せず。	89 %
実施例14	0.3 μ	1.95	〃	87 %
実施例15	0.01 μ	1.90	1分間までプリスター発生せず。2分間でプリスター発生。	61 %
実施例16	0.04 μ	1.91	〃	63 %

実施例17～23

実施例13において負極塗工液として下記の組成のスラリーを用いた以外は全く同じ操作を行った。

【0101】ニードル・コークス粉砕物100重量部に
対し表4に示した組成で作成したスチレン/ブタジエンラテックス10重量部（固形分50重量%）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液（固形分1重量

%）100重量部、1/10規定アンモニア水1重量部を加え、混合し、塗工液とした。

【0102】この時得られた負極電極シートのメタノール浸漬接着性テスト及び試作電池の60℃1ヶ月保存試験での容量保持率の結果も併せて表4に示す。

【0103】

【表4】

	ラテックスモノマー組成				ゲル含量 (%)	バインダー 分布係数	メタノール浸漬 接着性テスト	60℃1ヶ月保存 性の容量保持率
	ST	BD	MMA	IA				
実施例17	47	40	10	3	83	1.75	5分間まで プリスター発生せず	93 %
実施例18	42	55	0	3	80	1.81	〃	92 %
実施例19	33	60	5	2	98	1.95	〃	95 %
実施例20	18	80	0	2	90	1.70	〃	94 %
実施例21	4	95	0	1	78	1.51	〃	92 %
実施例22	47	30	20	3	55	1.78	〃	88 %
実施例23	0	100	0	0	80	1.79	2分間で プリスター発生	73 %

ST : スチレン

BD : ブタジエン

MMA : メチルメタクリレート

IA : イタコン酸

各々重量%組成

【0104】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、Li

含有複合酸化物を正極活物質とし、炭素質材料を負極活物質に用いる非水電解液電池において、電池缶内電解液に含有される水分量を5ppm～450ppmにすることにより、内圧上昇もなく電流効率等の電池特性を維持することができる。

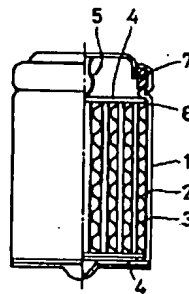
【図面の簡単な説明】

【図1】、本発明に係る電池の半裁断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 セパレーター
- 3 負極
- 4 絶縁板
- 5 負極リード
- 6 正極リード
- 7 ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小山 章

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 湊 康文

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 井上 克彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内